

Partial Translation of Exhibit 4 (Japanese Patent Provisional
Publication No. 7-241441 A2)

- (19) Japan Patent Office
- (11) Japanese patent provisional publication No. 7-241441
- (43) Date of Publication: September 19, 1995
- (54) Title: a desulfurizing method using a gas containing sulfurous acid gas
- (21) Patent Application No. 6-60334
- (22) Filing date: March 3, 1994
- (72) Inventor: Naka WAKABAYASHI and Yoichi UMEHARA
- (71) Applicant: CHIYODA Corporation.
- (74) Representative: Toshiaki IKEURA and other, Patent attorneys

[Claim 1] In a desulfurizing method using a gas containing sulfurous acid gas, oxygen and water steam as a gas to be treated, a method of desulfurizing a gas containing a sulfurous acid gas at the low concentration, characterized in that (i) the sulfurous acid gas concentration in a gas to be treated is 100 volppm or lower, (ii) a gas to be treated is passed through an active carbon layer, to catalytic-oxidize sulfurous acid gas and oxygen to convert into sulfur trioxide in the active carbon layer and, at the same time, react this sulfur trioxide with a moisture to provide dilute sulfuric acid, (iii) dilute sulfuric acid produced in the active carbon layer is continuously separated from the active carbon layer, (iv) a catalytic sulfating rate R of active carbon which forms an active carbon layer is $5 \mu\text{mol/g/hr}$ or higher, and (v) a catalytic desulfurizing rate Y of a gas to be treated obtained by passing the gas to be treated through an active carbon layer is at least 80%.

[Claim 5] A desulfurizing method, which comprises secondary desulfurization-treating a desulfurization-treated gas discharged from a wet limestone-gypsum method smoke extracting desulfurizing apparatus in which a neutralization reaction step of reacting an aqueous slurry solution of limestone and a sulfurous acid gas, and an oxidization reacting step of oxidizing the neutralized material to produce limestone are performed, by the method as defined in claim 1 or 2 and, at the same time, introducing dilute sulfuric acid separated from an active carbon layer upon this secondary desulfurizing treatment into an oxidization reaction step part in the smoke extraction desulfurizing apparatus.

[0004] The former literature ("Catalyst") describes that, under the conditions of 1000 ppm of SO_2 , which is a representative burning waste gas composition, a desulfurizing test was performed

using PAN series, cellulose series, kainol series or pitch series active carbon fiber, coconut shell active carbon, active coke or brown coal char, break through began immediately after reaction initiation in all carbonaceous materials other than PAN series active carbon fiber, only the extremely slight desulfurizing performance was shown, and improvement in the desulfurizing performance could not be observed even when those carbonaceous materials were burning-treated. In addition, a SO_2 removing volume is determined by saturation of produced sulfuric acid covering active sites of sulfuric acid adsorption, and it is seen that desulfurization by carbonaceous substances in this desulfurizing test is a method based on adsorption principle. In the latter literature, under the recognition that carbonaceous materials other than PAN series do not impart the high desulfurizing performance, a desulfurizing test is studied using a PAN series active carbon fiber under the conditions of 1000 volppm of SO_2 . In this latter literature, it is shown that, in order to improve the desulfurizing ability of the PAN series active carbon fiber, in an idea that how a time until break through is prolonged by thermal treatment thereof, complete adsorption removal of SO_2 is performed in the presence of supersaturate water at a running temperature, during a short time of around 60 hours, and droplets of sulfuric acid are produced during this, and this is the phenomenon inherent to the PAN series active carbon fiber. And, it is described that the SO_2 removing effect by this active carbon fiber is improved by thermally treating it into a special surface structure. On the other hand, regarding active carbon, as described above, since this has the low desulfurizing ability and, moreover, has the greatly different nature from that of an active carbon fiber, droplets of sulfuric acid are hardly produced under the normal desulfurizing conditions, and an adsorbing rate becomes very slow, an active carbon was considered not to be suitable practically ("Smoke extraction desulfurizing techniques" Kagakukogyosha, page 90-94). Therefore, a desulfurizing test in which sulfuric acid is continuously separated from an active carbon layer upon desulfurizing of SO_2 was not tried at all.

[0005]

[Problems to be solved by the invention] An object of the present invention is to provide a method of removing SO_2 from a gas containing the low concentration of SO_2 continuously and over a long period of time. Another object of the present invention is to provide a method of separating SO_2 not based on adsorption separation, but based on new separation principle. A still another object of the present invention is to provide a method of desulfurizing a SO_2 -containing gas utilizing the catalyst function of active carbon for oxidation of SO_2 . A still

another object of the present invention is to provide a method of economically desulfurizing a low concentration sulfurous acid gas contained in a desulfurization-treated gas from the gas discharged from a smoke extraction desulfurizing apparatus. A still another object of the present invention is to provide a method of economically desulfurizing a low concentration sulfurous acid gas contained in a desulfurization-treated gas from the gas discharged from a limestone-gypsum method smoke extraction desulfurizing apparatus. A still another object of the present invention will be apparently understood from the following description.

[0006]

[Means to solve the problems] In order to solve the above-mentioned problems, the present inventors intensively studied, which resulted in completion of the present invention. The present inventors intensively studied in order to solve above mentioned problems and, as a result, found that even in the case of active carbon in which break through began immediately after reaction initiation under the conditions of 1000 ppm of SO_2 , and an extremely slight desulfurizing rate was shown in the reaction constant state as shown in the above-mentioned literature ("Catalyst"), when active carbon described below having a great catalytic sulfating rate R is used, a desulfurizing rate is remarkably improved when the SO_2 concentration in a gas to be treated is reduced, and an extremely high desulfurizing rate is shown when used under the low concentration conditions such as 100 ppm. That is, the present inventors found that, under the SO_2 low concentration conditions, when even active carbon having the low SO_2 adsorbing ability is not used as an adsorbing agent for adsorbing and separating SO_2 , but is used as a catalyst for reacting SO_2 and oxygen which does not require regeneration procedures, a sufficiently high desulfurizing rate is obtained. The present invention was completed based on these findings.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-241441

(43)Date of publication of application : 19.09.1995

(51)Int.Cl.

B01D 53/86

B01D 53/50

B01D 53/81

B01J 21/18

(21)Application number : 06-060334

(71)Applicant : CHIYODA CORP

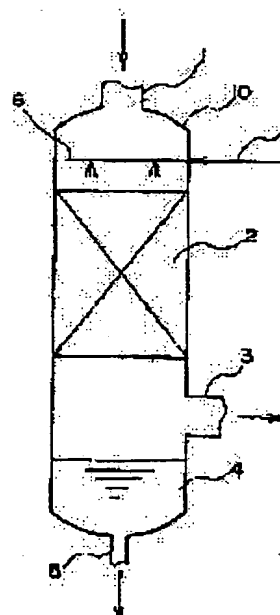
(22)Date of filing : 03.03.1994

(72)Inventor : WAKABAYASHI ATARU
UMEHARA YOICHI
SONEHARA HISANORI
KIMURA TAKASHI**(54) METHOD FOR DESULFURIZING SULFUR DIOXIDE-CONTAINING GAS AS GAS TO BE TREATED****(57)Abstract:**

PURPOSE: To continuously remove sulfur dioxide from a gas having a low content of sulfur dioxide for a long time by catalytically oxidizing sulfur dioxide in an

activated-carbon bed and allowing the formed sulfur trioxide to react with water to form dil. sulfuric acid
CONSTITUTION: A gas to be treated contg. ≤ 100 ppm sulfur dioxide, by volume, is introduced into a tower 10 through a feed pipe 1 and passed through an activated-carbon bed 2, and the desulfurized gas is discharged from the tower 10 through an outlet pipe 3.

A cleaning soln. is sprinkled over the bed 2 from a spray pipe 6 and allowed to flow down below the bed 2. The SO_2 in the gas is catalytically oxidized by the activated carbon to SO_3 on the surface of the activated carbon in the bed 2 and the SO_3 reacts with the moisture adsorbed on the activated carbon surface to form H_2SO_4 . In this case, an activated carbon having a catalytically sulfuric acid-forming rate R of $\geq 5 \mu\text{mol/g/hr}$ is used. The catalytic desulfurization rate Y is at least 80%.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

15.11.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-241441

(43) 公開日 平成7年(1995)9月19日

(51) IntCl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
B 0 1 D 53/86	Z A B			
53/50				
53/81				
		B 0 1 D 53/ 36	Z A B D	
		53/ 34	1 2 3 A	
審査請求 未請求 請求項の数 7 FD (全 9 頁) 最終頁に続く				

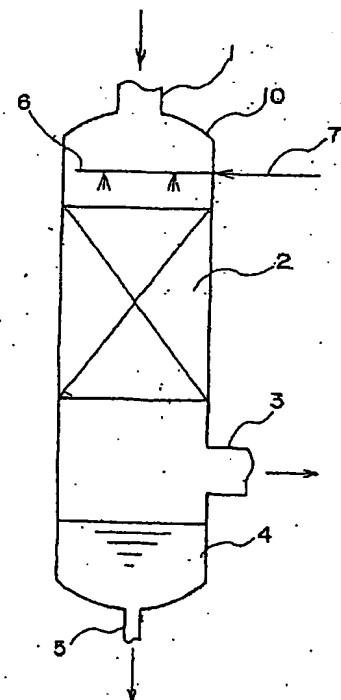
(21) 出願番号	特願平6-60334	(71) 出願人	000003285
(22) 出願日	平成6年(1994)3月3日		千代田化工建設株式会社
			神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央2丁目12番1号
		(72) 発明者	若林 中
			神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目12番1号 千代田化工建設株式会社内
		(72) 発明者	梅原 洋一
			神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目12番1号 千代田化工建設株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 池浦 敏明 (外1名)
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 亜硫酸ガスを含むガスを被処理ガスとする脱硫方法

(57) 【要約】

【目的】 低濃度の SO_2 を含むガスからその SO_2 を連続的にかつ長時間にわたって除去する方法を提供すること。

【構成】 亜硫酸ガス、酸素及び水蒸気を含むガスを被処理ガスとして用いる脱硫方法において、(i) 被処理ガス中の亜硫酸ガス濃度が 100 vol ppm 以下であること、(ii) 被処理ガスを活性炭層を流通させ、その活性炭層中において亜硫酸ガスと酸素とを接触酸化させて三酸化イオウに変換させるとともに、この三酸化イオウを水分と反応させて希硫酸を生成させること、(iii) 活性炭層から活性炭層中で生成した希硫酸分を連続的に分離すること、(iv) 活性炭層を形成する活性炭の接触硫酸化速度 R が $5 \mu\text{mmol/g/hr}$ 以上であること、(v) 被処理ガスを活性炭層を流通させることにより得られる被処理ガスの接触脱硫率 Y が少なくとも 80% であること、を特徴とする亜硫酸ガスを低濃度で含むガスの脱硫方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 亜硫酸ガス、酸素及び水蒸気を含むガスを被処理ガスとして用いる脱硫方法において、(i) 被処理ガス中の亜硫酸ガス濃度が100 vol ppm以下であること、(ii) 被処理ガスを活性炭層を流通させ、その活性炭層中において亜硫酸ガスと酸素とを接触酸化させて三酸化イオウに変換させるとともに、この三酸化イオウを水分と反応させて希硫酸を生成させること、

(iii) 活性炭層から活性炭層中で生成した希硫酸分を連続的に分離すること、(iv) 活性炭層を形成する活性炭の接触硫酸化速度Rが $5 \mu\text{mol/g/hr}$ 以上であること (v) 被処理ガスを活性炭層を流通させることにより得られる被処理ガスの接触脱硫率Yが少なくとも80%であること、を特徴とする亜硫酸ガスを低濃度で含むガスの脱硫方法。

【請求項2】 内部に活性炭層を有し、その下方に希硫酸収容部を配設した構造の活性炭充填塔に対し、活性炭層の上方の位置から被処理ガスを塔内に供給し、その活性炭層の下方の位置から脱硫処理ガスを塔外へ排出するとともに、活性炭層底部から希硫酸を希硫酸収容部に流下収容させ、さらにその希硫酸収容部からその希硫酸を排出することを特徴とする請求項1の方法。

【請求項3】 被処理ガス中の、亜硫酸ガス濃度が50 vol ppm以下である請求項1又は2の方法。

【請求項4】 被処理ガスが、排煙脱硫装置から排出される脱硫処理ガスである請求項1～3のいずれかの方法。

【請求項5】 石灰石の水性スラリー液と亜硫酸ガスとを反応させる中和反応工程と、その中和物を酸化して石こうを生成させる酸化反応工程を行わせる湿式石灰石-石こう法排煙脱硫装置から排出される脱硫処理ガスを、請求項1又は2の方法で二次脱硫処理するとともに、この二次脱硫処理に際して活性炭層から分離された希硫酸を前記排煙脱硫装置における酸化反応工程部に導入することを特徴とする脱硫方法。

【請求項6】 活性炭層を水で連続的又は間欠的に洗浄するとともに、その際の洗浄により得られる洗浄排液を前記排煙脱硫装置における酸化反応工程部に導入する請求項5の方法。

【請求項7】 湿式石灰石-石こう法排煙脱硫装置から排出される、石こうと石灰石を含む水性スラリー液からそれに含まれ懸濁粒子を分離した後の水溶液で活性炭層を連続的又は間欠的に洗浄するとともに、その際の洗浄により得られる洗浄排液を前記排煙脱硫装置における酸化反応工程部に導入する請求項5の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は亜硫酸ガスを含むガスを被処理ガスとする脱硫方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 各種燃焼排ガスや工場排ガス等の排ガスに含まれる亜硫酸ガス(SO_2)を除去するために排ガスを石灰石の水スラリー液と接触させ、排ガス中の SO_2 をその石灰石水スラリー液に吸収反応させる方法は広く行われている。このような脱硫方法においては、排ガス中の SO_2 の脱硫率は、通常、90～95%程度であり、これ以上の高い脱硫率、例えば99～100%の脱硫率で脱硫しようとする、装置の極端な大型化や必要動力の大幅な増加を招くという問題を生じる。従って、従来の脱硫方法においては、前記したように、約90～95%の脱硫率で脱硫を行っているのが現状である。一方、近年においては、地球環境保全の点から、大気へ放出する排ガス中の SO_2 濃度に関する規制はますますきびしくなっており、排ガス中の SO_2 の徹底的除去が要望されている。排ガス中の SO_2 の徹底的除去を、従来の脱硫装置で実施しようとする、前記したように装置の極端な大型化や必要動力の大幅な増加が必要とされるため、経済性の点から好ましいことではない。従って、従来の脱硫装置から排出される低濃度 SO_2 を含むガスからその SO_2 を経済的に除去し得る方法を開発することは非常に意味あることである。

【0003】 従来、燃焼排ガス中の SO_2 を除去するために、100～130℃の排ガスを直接活性炭層に供給し、高温下で吸着除去させる方法は知られている(日立評論、第49巻、第11号、第54頁～57頁、1967年)。この方法においては、燃焼排ガス中の高濃度の SO_2 は、活性炭に吸着された後、酸素及び水分と反応して硫酸になり、活性炭にはこの硫酸の状態で吸着される。この活性炭を用いる吸着分離方法は、排ガスを活性炭充填層を流通させればよいことから、操作的には非常に簡便であるが、吸着分離の本質的欠点である吸着剤の再生の問題を免れることはできない。即ち、吸着操作をある時間行くと、 SO_2 の破過が生じ、この破過時点において活性炭を再生するために、これを水洗又は加熱する等の再生操作が必要になる。そして、この再生操作の必要性のために、活性炭による吸着分離法は殆んど採用されていない。また、活性炭層の代りに活性炭素繊維層を用いることも知られている(「触媒」vol 32, No. 2, 105頁、1990年及び「Chemistry Letters」、No. 11, 1899頁、1993年)。

【0004】 前者の文献(「触媒」)では、代表的な燃焼排ガス組成である SO_2 1,000 ppmの条件で、PAN系、セルロース系、カイノール系又はピッチ系の活性炭素繊維、ヤシ殻活性炭、活性コークス又は褐炭チャーを用いる脱硫試験がなされ、PAN系活性炭素繊維以外の炭素質物質はいずれも反応開始直後から破過が始まり、極めてわずかな脱硫性能しか示さなかったこと及びそれらの炭素質物質は焼成処理しても脱硫性能の向上が見られなかったこと等が記述されている。また、 SO_2

、除去容量は、硫酸吸着の活性点を覆う生成硫酸の飽和によって決定されるものとし、この脱硫試験における炭素質物質による脱硫は、吸着の原理にもとづく方法であることがわかる。後者の文献においては、PAN系以外の炭素質物質は高脱硫性能を与えないとの認識のもと、PAN系活性炭素繊維を用いて SO_2 1,000 vol. ppmの条件での脱硫試験が検討されている。この後者の文献には、PAN系活性炭素繊維の脱硫性能を向上させるために、それを熱処理して破過までの時間をいかに延ばすかの考えの中で、60時間程度の短時間の間、運転温度における過飽和の水の存在下で SO_2 の完全吸着除去が行われること及びこの間硫酸の滴下が生じることが示されているが、これはPAN系活性炭素繊維に固有の現象である。そして、この活性炭素繊維でのその SO_2 除去効果はそれをさらに熱処理して特別の表面構造のものにすることにより、向上するとしている。一方、活性炭については、前記したように、このものは脱硫性能が小さい上に、活性炭素繊維とはその性状が大きく異なり、通常の脱硫条件では硫酸の滴下を生じにくく、かつ吸着速度も非常に遅くなることから、実用には適さないと考えられていた（「排煙脱硫技術」、化学工業社、第90～94頁）。従って、 SO_2 の脱硫に際し、硫酸をその活性炭層から連続的に分離させる等の脱硫試験は全く試みられたこともなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、低濃度の SO_2 を含むガスからその SO_2 を連続的にかつ長時間にわたって除去する方法を提供することにある。本発明の他の課題は、吸着分離によらず、新しい分離原理に基づいて SO_2 を分離する方法を提供することにある。本発明のさらに他の課題は、活性炭の SO_2 の酸化に対する触媒機能を利用した SO_2 含有ガスの脱硫方法を提供することにある。本発明のさらに他の課題は、排煙脱硫装置から排出される脱硫処理ガスからそれに含まれる低濃度亜硫酸ガスを経済的に脱硫する方法を提供することにある。本発明のさらに他の課題は、石灰石-石こう法排煙脱硫装置から排出される脱硫処理ガスからそれに含まれる低濃度亜硫酸ガスを経済的に脱硫する方法を提供することにある。本発明のさらに他の課題は、以下の記載から明らかに理解されるであろう。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、前記文献（「触媒」）で示されているように、 SO_2 1,000 ppmの条件では反応開始直後から破過がはじまり、反応の定常状態では極めてわずかな脱硫率しか示さなかった活性炭でも、後述する接触硫酸化速度Rの大きい活性炭を用いる場合には、被処理ガス中の SO_2 濃度が低下すると脱硫率が著しく向上

し、100 ppm以下という低濃度条件で使用すると極めて高い脱硫率を示すことを見いだした。すなわち、 SO_2 低濃度条件下では、 SO_2 の吸着能の低い活性炭であっても SO_2 を吸着分離する吸着剤として用いるのではなく、 SO_2 と酸素とを反応させ、再生操作を必要としない触媒として使用することにより十分に高い脱硫率が得られることを見いだした。本発明はこれらの知見に基づいて完成されたものである。

【0007】本発明によれば、亜硫酸ガス、酸素及び水蒸気を含むガスを被処理ガスとして用いる脱硫方法において、(i)被処理ガス中の亜硫酸ガス濃度が100 vol. ppm以下であること、(ii)被処理ガスを活性炭層を流通させ、その活性炭層中において亜硫酸ガスと酸素とを接触酸化させて三酸化イオウに変換させるとともに、この三酸化イオウを水分と反応させて希硫酸を生成させること、(iii)活性炭層から活性炭層中で生成した希硫酸分を連続的に分離すること、(iv)活性炭層を形成する活性炭の接触硫酸化速度Rが $5 \mu\text{mol/g/hr}$ 以上であること、(v)被処理ガスを活性炭層を流通させることにより得られる被処理ガスの接触脱硫率Yが少なくとも80%であること、を特徴とする亜硫酸ガスを低濃度で含むガスの脱硫方法が提供される。

【0008】また、本発明によれば、前記の脱硫方法において、その被処理ガスとして、排煙脱硫装置から排出される脱硫処理ガスを用いる方法が提供される。さらに本発明によれば、石灰石の水性スラリー液と亜硫酸ガスとを反応させる中和反応工程と、その中和物を酸化して石こうを生成させる酸化反応工程を行わせる湿式石灰石-石こう法排煙脱硫装置から排出される脱硫処理ガスを、前記脱硫方法で二次脱硫処理するとともに、この二次脱硫処理に際して活性炭層から分離された希硫酸を前記排煙脱硫装置における酸化反応工程部に導入すること、を特徴とする脱硫方法が提供される。

【0009】本発明で用いる活性炭は、 SO_2 の酸化に対して触媒として作用するもので、通常活性炭と呼ばれている従来公知の各種の炭素質物質が使用可能である。このようなものとしては、ヤシ殻活性炭、木材からの活性炭、コールタール系ピッチからの活性炭、石油ピッチからの活性炭、石炭からの活性炭等の各種活性炭が挙げられる他、活性コークス等が挙げられる。一般的には、比表面積 $50 \sim 2000 \text{ m}^2/\text{g}$ のものが用いられる。これらの活性炭は、必要に応じ、 $500 \sim 1000^\circ\text{C}$ で焼成して用いることができる。また、本発明で用いる活性炭としては、後記で定義される接触硫酸化速度Rが十分大きなものの使用が好ましい。

【0010】次に、本発明を図面を参照して説明する。図1は本発明で用いる活性炭充填塔の模式図を示す。図1において、1は被処理ガス供給管、2は活性炭層、3は処理ガス排出管、4は希硫酸収容部、5は希硫酸排出管、6は洗浄液スプレー管、7は洗浄液供給管、10は

活性炭充填塔を示す。本発明の方法を前記活性炭充填塔を用いて実施するには、被処理ガスをその供給管1を通して、塔10内に導入し、活性炭層2内を流通させた後、脱硫処理ガスをその排出管3を通して塔10外へ排出す。スプレー管6からは、洗浄液供給管7から導入される洗浄液を連続的又は間欠的に活性炭層の上面に散布するとともに、この洗浄液を活性炭層2を下方に流下させ、これにより、被処理ガスに同伴し、活性炭層に捕集された固体微粒子をその洗浄液とともに活性炭層から下方に流出除去させる。

【0011】活性炭層2内においては、活性炭の触媒作用によりガス中に含まれる SO_2 は活性炭表面で酸化されて SO_3 となり、この SO_3 は活性炭表面に吸着された水分と反応して H_2SO_4 になり、そしてこの H_2SO_4 は活性炭表面に吸着された水分により希釈されて希硫酸となる。本発明においては、活性炭層2は、 SO_2 を吸着分離させる吸着剤層としてではなく、 SO_2 と酸素とを反応させる触媒層として用いることを特徴とする。従来の活性炭を用いる脱硫法においては、活性炭は SO_2 をガス中から吸着分離させるための吸着剤として取扱われ、活性炭充填塔も SO_2 の吸着分離塔として設計されている。従って、その充填塔は、乾燥、吸着、水洗の3工程を基準サイクルとして、このサイクルを繰返すことにより運転されている（日立評論、第49巻第11号、第54頁～第57頁）。これに対し、本発明では、活性炭は触媒として取扱われ、活性炭充填塔は触媒充填塔として設計される。従って、本発明の場合、活性炭充填塔は、再生を目的とした乾燥や水洗等の工程は必要とされず、連続的に長時間にわたって運転することができる。本発明の場合、活性炭充填塔の連続運転時間は、活性炭の触媒としての性能劣化に依存するが、通常、1000時間以上であり、本発明の活性炭充填塔はこのような長時間にわたって安定して運転することができる。

【0012】本発明においては、被処理ガスを活性炭層に流通反応させる際にその活性炭層中に生成する希硫酸は、これをその活性炭層から連続的に分離する。この希硫酸の活性炭層からの連続的分離を行わないときやその分離が不十分になると、 SO_3 の円滑な酸化反応が起らなくなる。即ち、活性炭層で生成する希硫酸は、その反応で生成した分を連続的に活性炭層から分離することが必要である。

【0013】図1に示した活性炭充填塔においては、活性炭層2で生成した希硫酸は、その層2の下方に配設された希硫酸収容部4の内部に流下し、収容される。また、図1に示した活性炭充填塔の場合、被処理ガスは活性炭層を下方に流通することから、活性炭層中に生成した希硫酸の下方に向けての流下は、この下方に流れる被処理ガス流により促進され、その結果、活性炭層2からの希硫酸の円滑な分離が達成される。希硫酸は収容部4に収容され、この収容部4に収容された希硫酸は、その

排出管5を通して連続的又は間欠的に排出される。

【0014】活性炭層2の形成に用いる活性炭は、円柱状、円筒状、顆粒状、球形状、ハニカム状等の各種の形状であることができる。その寸法は、顆粒状又は球形状の場合、その直径が0.1～20mm、好ましくは1～10mmであり、円柱状や円筒状の場合、その直径は0.1～20mm、好ましくは1～10mmで、その長さは0.1～20mm、好ましくは1～10mmである。活性炭の寸法が余りにも小さいと、活性炭層で生成した希硫酸が流下しにくくなり、活性炭の圧損失が増加するので好ましくなく、一方、活性炭の寸法が余りにも大きいと、活性炭の内部が接触表面として有効に利用できなくなるとともに、活性炭内部からの希硫酸の流出が円滑に行われなくなるので、前記範囲の寸法であることが好ましい。活性炭は、通常、それが通過しない網目の金網やプラスチックの網等に保持させて塔内に充填される。

【0015】本発明者らの研究によれば、1,000vol ppm程度の高濃度の SO_2 を含むガスを酸素及び水蒸気と共に活性炭層を流通させると、図2のように操作開始時においては脱硫率は100%であるが、すぐに破過して脱硫率は極めて低くなることを確認した。一方、100vol ppm程度の低濃度の SO_2 を含むガスを酸素及び水蒸気と共に活性炭層を流通させると、図3のように破過して、脱硫率100%を維持しなくなった後も十分に高い脱硫率を1,000時間以上という極めて長時間にわたって保持させることが確認された。また、これらの長時間にわたって継続される脱硫率Yは、活性炭の種類によって変化し、被処理ガス中の SO_2 濃度及び被処理ガスの供給速度によっても変化することが確認された。この活性炭の触媒機能によって達成される脱硫率Yを本明細書では接触脱硫率Yと定義する。本発明においては、この接触脱硫率Yは少なくとも80%、好ましくは90～100%である。この接触脱硫率Yは、活性炭層に対する被処理ガスの供給速度や、逆に、被処理ガスに対する活性炭層の容量によりコントロールすることができる。

【0016】また、本発明では、この接触脱硫率Yを示す活性炭の触媒機能は活性炭の種類によって異なるため、活性炭表面で形成される希硫酸生成速度（本明細書では接触硫酸化速度Rと定義される）もその活性炭の種類によって異なる。従って、本発明により被処理ガスを活性炭層と接触させて脱硫する場合、その活性炭の接触硫酸化速度Rの大きい活性炭を選定することが重要である。従来の吸着分離では破過までの時間の長い活性炭が優れた吸着剤として選定されていたが、本発明で使用する活性炭は触媒的な機能が必要となるため、従来の吸着概念とは異なった基準で選定される。即ち、従来の吸着剤選定基準であった破過時間では本発明の活性炭の選定は不十分であり、その選定基準としては、接触硫酸化速

度Rが使用される。これは本発明が活性炭を触媒的に使用するため、定常状態での活性炭のSO₂除去性能の大小を示すものである。従って、活性炭としては、破過時間に関係するSO₂吸着性能より、むしろ細孔内で生成した希硫酸の除去性能に関係する活性炭の細孔構造や水との親和性等が重要となり、これらを併せたものが接触硫酸化速度Rとして評価され、その値の大きいものほど接触脱硫性能の高い活性炭であることを示す。本明細書で定義される接触硫酸化速度Rは、図4に示されるような接触脱硫率Yと被処理ガスの供給速度Fとの関係にお

$$R = F_{100} \times X_s / (22.4 \times W)$$

R: 接触硫酸化速度 ($\mu\text{mol/g/hr}$)

F₁₀₀: 接触脱硫率Yが100%となる最も大きい被処理ガスの供給速度 (Nl/hr)

X_s: 被処理ガスのSO₂濃度 (vol ppm)

W: 活性炭の重量 (g)

本発明においては、この接触硫酸化速度Rとして、通常 $5 \mu\text{mol/g/hr}$ 以上、好ましくは $10 \mu\text{mol/g/hr}$ 以上、より好ましくは $20 \mu\text{mol/g/hr}$ 以上の値を持つ活性炭が使用される。このような活性炭としては、市販品、例えば、東洋カルゴン社製の活性炭 (商品名: 「F30/470」) や、ツルミコール社製の活性炭 (商品名: 「4GV」)、クラレケミカル社製の活性炭 (商品名: 「4GS」) 等を挙げることができる。この接触硫酸化速度Rは活性炭固有の特性値であるが、このRは、脱硫実験を行なうことによって求めることができる。この接触硫酸化速度Rが $5 \mu\text{mol/g/hr}$ よりも小さい活性炭を使用すると、脱硫装置が大きくなり、経済性の面から不適當である。

【0017】本発明の脱硫方法においては、図5からわかるように、接触脱硫率Yは、被処理ガス中のSO₂濃度に依存し、被処理ガス中のSO₂濃度が低下するに従って大幅に向上する。従って、本発明の脱硫方法は、SO₂の濃度が 100 vol ppm 以下という低いSO₂含有被処理ガスに適用することにより、顕著な効果を示すものである。本発明で用いる被処理ガス中のSO₂濃度は、 100 vol ppm 以下、好ましくは 50 vol ppm 以下である。また、被処理ガス中の酸素濃度は、 1 vol \% 以上、好ましくは 1 vol \% 以上であり、より好ましくは 2 vol \% 以上である。酸素濃度の上限は、通常 21 vol \% である。水蒸気濃度は、相対湿度で表わして、 $5 \sim 100 \%$ 、好ましくは $40 \sim 100 \%$ 、より好ましくは $70 \sim 100 \%$ である。被処理ガス中の酸素濃度や水蒸気濃度が低すぎる場合には、外部からそれらのガスを添加することができる。

【0018】本発明の脱硫操作温度は、活性炭層2の平均温度で、 100°C 以下、好ましくは 80°C 以下、より好ましくは 50°C 以下である。その下限は、通常 10°C である。

【0019】本発明で用いる脱硫装置としては、前記し

いて、接触脱硫率Yが100%となる最も大きい被処理ガスの供給速度(F₁₀₀)を用いて下記(1)式により算出される。この場合、接触硫酸化速度Rを、活性炭層に適用する活性炭固有の特性値として標準化するために、活性炭としては18.5~8.6メッシュに揃えたものを使用し、被処理ガスとしては、SO₂: 40 vol ppm 、酸素: 5 vol \% 、水蒸気: 9.4 vol \% 、残部: 窒素ガスからなるガスを標準ガスとして用い、その標準ガスと活性炭の標準接触温度としては 45°C を用いた。

(1)

た如き活性炭充填塔に限らず、活性炭層を有する気固装置であれば任意のものが使用可能であり、例えば、活性炭層を有する横型の気固装置も使用することができる。この場合、この気固装置は、その底部に希硫酸収容部を付設する等して、被処理ガスの脱硫処理に際して活性炭層に生成する希硫酸を活性炭層から連続的に分離し、これを反応装置から連続的又は間欠的に抜出す構造のものとするのが重要である。

20 【0020】本発明の脱硫法は、各種の排煙脱硫装置から排出される脱硫処理ガスに対する二次脱硫法として有利に適用され、好ましくは、石灰石の水性スラリーとSO₂とを反応させる中和反応工程と、その中和物(亜硫酸カルシウム)を酸化して石こうを生成させる酸化反応工程を行わせる湿式石灰石-石こう法排煙脱硫装置からの脱硫処理ガスの二次脱硫法として適用される。図6に、本発明の脱硫法を湿式石灰石-石こう法排煙脱硫装置からの脱硫処理ガスの二次脱硫に適用した場合のフローシートの一例について示す。

30 【0021】図6において、ボイラー等の燃焼設備より排出されたSO₂を含む $130 \sim 150^\circ\text{C}$ の排ガスは、これを導管11を経てガス/ガス熱交換器12に供給し、後述するようにして脱硫され、導管22で供給される排煙脱硫後の脱硫処理ガスとの熱交換により冷却させた後、導管13により排ガス冷却塔14に導入する。冷却塔14に、後述するように石こう粒子を分離した後の吸収液(石灰石の水溶液)が導管32により供給され、導管15により供給される吸収液及び導管38より供給される水のスプレーによって冷却された排ガスは、導管16によって脱硫塔17の下部に導入される。一方、脱硫塔17の上部には、pH5~6の石灰石-石こう含有水性スラリー液(以下、吸収液と略記する)が脱硫塔下部から導管18によって供給され、スプレー等の手段により分散され、脱硫塔17を上昇する排ガスと向流接触して排ガス中のSO₂の大部分(通常 $90 \sim 95 \%$)が除去される。脱硫塔17で大部分のSO₂が除去された排ガスは、脱硫塔17の上部に設置されたデミスター19に入り、ここで排ガスに同伴されたミストや固形物が除去される。脱硫塔17で大部分のSO₂が除去された排ガスは、導管20を経て活性炭充填塔10に導入さ

れ、活性炭との接触により排ガス中に残存する SO_2 が数ppm以下あるいは完全に除去された後、導管22を経てガス/ガス熱交換器12において導管11より供給される排ガスとの熱交換によって90~110℃に再加熱され、導管23を経て系外に排出される。

【0022】活性炭充填塔10より流出した希硫酸は、導管36により脱硫塔17の下部（亜硫酸カルシウムの酸化反応工程部）に供給され、ここで石灰石と反応して石こうを生成する。脱硫塔17において SO_2 の大部分を吸収した吸収液は、脱硫塔17の下部で導管37により供給される酸素含有ガス、例えば空気と接触し、吸収液中の亜硫酸は酸化されて石こうが生成する。

【0023】本発明においては、活性炭充填塔10の活性炭層より流出した希硫酸は、湿式石灰石-石こう法排煙脱硫装置の中和物（ CaSO_3 ）を酸化して石こう（ CaSO_4 ）を生成させる酸化反応工程部に導入することが効果的である。この酸化反応工程部では吸収液のpHを4.5前後の低い値に保持することが亜硫酸の酸化を促進させる上で望ましいため、活性炭充填塔10より流出する希硫酸の導入はpH調整剤として極めて有効である。

【0024】図6では脱硫塔下部に酸化工程がある場合について説明したが、未反応石灰石を除去し高品質の石こうを得るため、酸化塔を別に設置し、この酸化塔に硫酸を添加して低いpHで酸化を行う場合もあるが、この場合にもその硫酸として活性炭層より分離した希硫酸を使用することができ、極めて効果的である。

【0025】石こうを含有した吸収液は、導管24により石こう分離機25に送られ、ここで石こうが分離される。石こうを分離した後の吸収液は導管26によって濾液タンク27に貯えられ、さらに導管28によって石灰石スラリータンク29へ送られ、導管30より供給される石灰石をスラリー化した後、導管31によって脱硫塔17の下部へ返送される。濾液タンク27の吸収液の一部は、導管32によって排ガス冷却塔14に送られ、排ガスの冷却に使用された後、導管33によって排水処理工程34に送られ、有害物質が除去された後、導管35により放流される。

【0026】前記のようにして脱硫処理を行う場合、活性炭充填塔10の活性炭層には、デミスター19を通過した微量の微細固形物が付着堆積し、これによって徐々に活性炭の触媒機能が低下する場合がある。このような活性炭の触媒機能の低下を防止するために、その活性炭充填塔10に対し、導管21から水を連続的又は間欠的に供給したり、水溶液、例えば、導管39によって濾液タンク27より供給される石こう等の固形物を含まない吸収液（石灰石水溶液）を連続的又は間欠的に供給して、これらの液によって活性炭層を洗浄するのが有効である。これらの液体の供給は、活性炭層に生成した希硫酸の洗浄除去にも効果的である。なお、本発明の

脱硫方法は湿式石灰石-石こう法排煙脱硫装置からの脱硫処理ガスの二次脱硫法ばかりでなく、亜硫酸ガスを低濃度で含むガスを本発明で処理し、得られた希硫酸を湿式石灰石-石こう法の原理に基づき石こうとする方法を含むものである。

【0027】

【発明の効果】本発明は、活性炭の持つ SO_2 の酸化反応に対する触媒機能を利用して、被処理ガス中に含まれる SO_2 を接触的に酸化除去する方法であり、従来の活性炭による吸着分離による脱硫法に必要とされた活性炭の再生処理は必要とされない。従って、本発明では、被処理ガス中の SO_2 を連続的かつ長時間にわたって安定した脱硫率で除去することができる。本発明は、 SO_2 を低濃度で含む各種のガスの脱硫法として適用することができる。被処理ガスの例としては、各種脱硫装置から得られる脱硫処理ガスや、流動床ボイラー排ガス、焼却炉排ガス等がある。これらのガスは、 SO_2 を10~100volppm程度含むものであるが、本発明ではこれらのガス中の SO_2 を1volppm以下又は完全にゼロにすることができる。

【0028】排煙脱硫装置から排出される脱硫処理ガスを本発明の脱硫法により脱硫するときには、排煙脱硫装置の極端な大型化や消費動力の大幅な増加を要することなく、大気へ放出する排ガス中の SO_2 濃度をほぼ完全にゼロにすることができる。しかも、本発明の脱硫法は、簡単な構造の活性炭充填塔を用いて実施し得るので、その操作は簡単であり、しかもその処理コストも低く、経済的である。

【0029】

【実施例】次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

【0030】実施例1

図7に示す構造の活性炭層を有する反応装置を脱硫装置として用いた。この反応装置は、内径26mm、長さ150mmのガラス製の反応管41の内部に市販活性炭を12cc充填して活性炭層42を形成し、その上端部にガス供給管43及び下端部に希硫酸抜出バルブ45を付設した希硫酸抜出管44を配設するとともに、その反応管の活性炭層42の下方に処理ガス排出口46を配設し、さらに、その反応管の外周面には、温水導入管47と温水排出管48を有する反応温度調節用の加熱ジャケット49を付設したものである。前記活性炭としては、石炭を原料とする市販品（商品名「F30/470」東洋カルボン社製、表面積約1500 m^2/g ）を節分けしてその粒度を18.5~8.6メッシュに揃えたものを用いた。このものの接触硫酸化速度Rは38 $\mu\text{mol}/\text{g}/\text{hr}$ であった。

【0031】この反応装置のその上端のガス導入管43から下記組成の被処理ガスを60Nリットル/hrの供給速度で反応温度45℃において下方に向けて流通させ

て脱硫試験を行った。この場合、その活性炭層に生成した希硫酸は、これを底部に流下させ、これを希硫酸抜出バルブ45を間欠的に操作することにより系外へ排出した。

(被処理ガス組成)

SO₂ : 1000 volppm
O₂ : 5 vol%
CO₂ : 12 vol%
H₂O : 45℃飽和、約9.5 vol%
N₂ : 残部

【0032】この脱硫試験においては、通ガス後約4時までは脱硫率100%で脱硫処理ガス中にはSO₂は存在しなかったが、約4時間経過後には被過が始まり、通ガス後12時間以降は接触脱硫率Y=18%の一定値を示した。この場合の脱硫率と操作時間との関係を図2に示す。引続きガス中のSO₂濃度を200volppm、40volppmと低下させて接触脱硫率Yを測定したところ、接触脱硫率Y=68%及び100%をそれぞれ得た。これらの接触脱硫率Yの測定結果を被処理ガス中のSO₂濃度(volppm)との関係で図5に示す。次に、ガス中のSO₂濃度を40volppmに固定して、被処理ガス供給速度を110Nリットル/h、222Nリットル/h及び331Nリットル/hに変化させて接触脱硫率Yを測定した。その接触脱硫率Yと被処理ガスの供給速度(Nl/hr)との関係を図4に示す。

【0033】実施例2

実施例1で示したのと同様の新しい活性炭12ccからなる活性炭層を有する以外は実施例1で示したのと同様の構造を有する反応装置を作った。この反応装置のその上端のガス導入管43から下方に向けて温度45℃で下記組成の排煙脱硫出口模擬ガスを供給速度60Nリットル/hで流し、連続脱硫実験を行った。

(排煙脱硫装置出口模擬排ガス組成)

SO₂ : 40 volppm
O₂ : 5 vol%
CO₂ : 12 vol%
H₂O : 45℃飽和、約9.5 vol%
N₂ : 残部

前記脱硫実験においては、通ガス初期から脱硫率100%が得られ、約250時間後には活性炭層より希硫酸が流出し始め、これを連続的に活性炭層から分離させた。このようにして脱硫実験を1000時間以上継続してもその脱硫率は100%に維持された。従って、この実験における接触脱硫率Yは100%であることがわかる。

【0034】実施例3

実施例2で示したのと同様の新しい活性炭12ccからなる活性炭層を有する以外は実施例1で示したのと同様の構造を有する反応装置を作った。この反応装置のその上端のガス導入管43から下方に向けて温度45℃で下

記組成の被処理ガスを供給速度60Nl/hrで流し、連続脱硫実験を行った。

(被処理ガス組成)

SO₂ : 100 volppm
O₂ : 5 vol%
CO₂ : 12 vol%
H₂O : 45℃飽和、約9.5 vol%
N₂ : 残部

この脱硫実験の結果は図3に示されるように、通ガス初期は脱硫率100%が得られたが、45時間後に破過し初め、132時間後に一定脱硫率87%を示し、以後1,000時間以上継続してもこの脱硫率は維持された。従って、この実験における接触脱硫率Yは87%であることがわかる。

【0035】実施例4

実施例1において、活性炭として、別の市販品(商品名「4GV」、ツルミコール社製、やしがらを原料、表面積1200m²/g)を篩分けしてその粒度を18.5~8.6メッシュに揃えたもの(R=43μmol/g/h)を用いるとともに、被処理ガス中のSO₂濃度を100volppmに設定した以外は同様にして実験を行った。この場合、通ガス開始初期での脱硫率は100%であったが、通ガス後約30時間で破過が生じ、通ガス後160時間以降は接触脱硫率Y=87%の一定値を示した。次いで、被処理ガス中のSO₂濃度を40volppmにしたところ、接触脱硫率Y=100%の結果が得られた。

【0036】実施例5

実施例2において、通ガス後1000時間において、湿式石灰石-石こう法排煙脱硫吸収液を模擬した温度45℃の石こう飽和水溶液50ミリリットルをその反応装置のガス導入管43から被処理ガスと共に徐々に供給して、活性炭層を洗浄した。この洗浄操作の後も、活性炭層は十分な触媒機能を有し、100%の接触脱硫率Yを示すことが確認された。

【図面の簡単な説明】

【図1】活性炭充填塔の模式図を示す。

【図2】活性炭層にSO₂を高濃度で含む被処理ガスを流通させて脱硫するとともに、その際に生成する希硫酸を連続的に分離する際の脱硫率と操作時間との関係を示す。

【図3】活性炭層にSO₂を低濃度で含む被処理ガスを流通させて脱硫するとともに、その際に生成する希硫酸を連続的に分離する際の脱硫率と操作時間との関係を示す。

【図4】接触脱硫率Yと被処理ガスの空間速度との関係を示す。

【図5】接触脱硫率Yと被処理ガス中のSO₂濃度との関係を示す。

【図6】湿式石灰石-石こう法排煙脱硫装置から排出さ

れる脱硫処理ガスの二次脱硫処理ガスに本発明の脱硫法を適用した場合のフローシートの一例を示す。

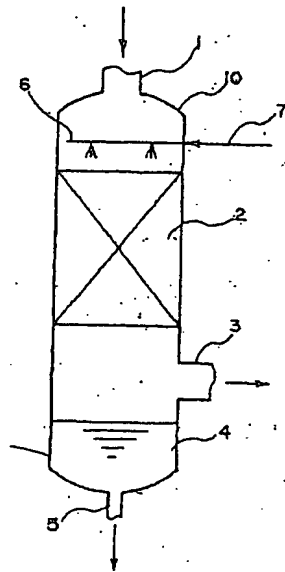
【図 7】実施例で用いた脱硫装置の構造図を示す。

【符号の説明】

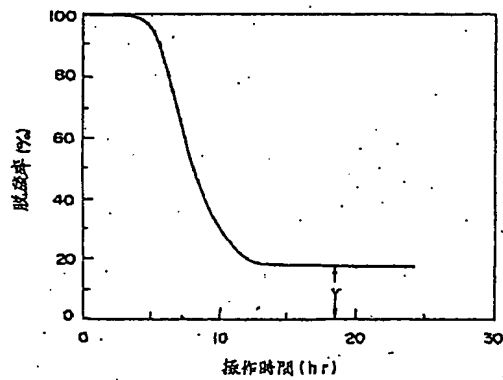
- 1 被処理ガス供給管
- 2 活性炭層
- 3 処理ガス排出管
- 4 希硫酸収容部
- 5 希硫酸抜出管
- 6 洗浄液スプレー管
- 7 洗浄液供給管

- 10 活性炭充填塔
- 12 ガス／ガス熱交換器
- 14 冷却塔
- 17 脱硫塔
- 19 デミスター
- 20 被処理ガス供給ライン
- 25 石こう分離機
- 27 濾液タンク
- 29 石灰石スラリータンク
- 10 36 希硫酸抜出ライン

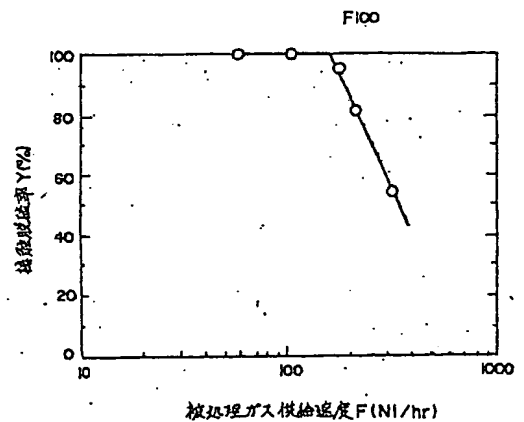
【図 1】



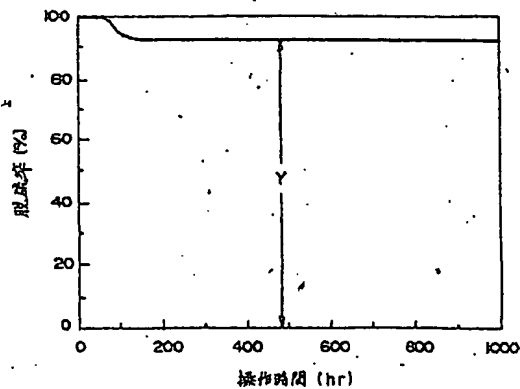
【図 2】



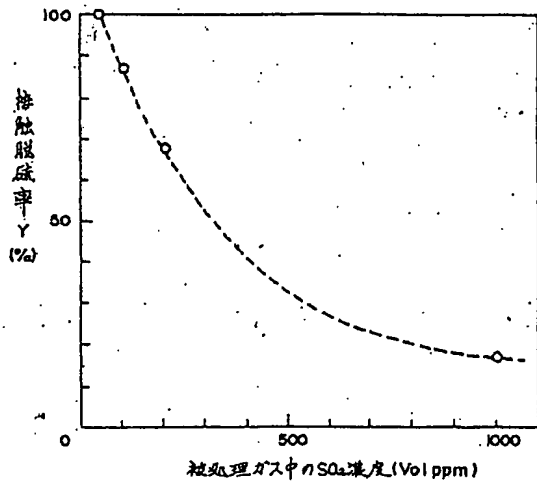
【図 4】



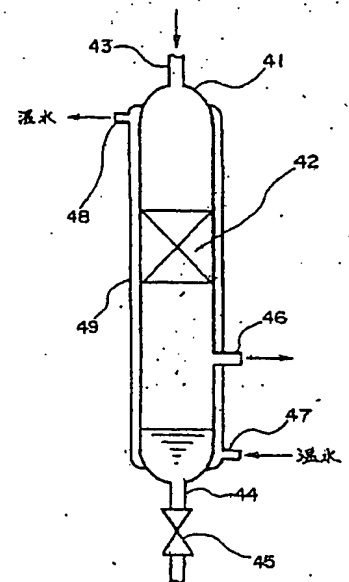
【図 3】



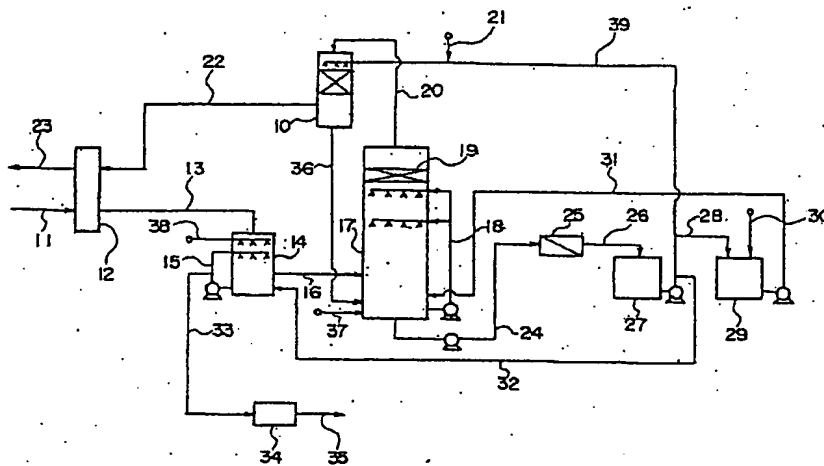
【図 5】



【図 7】



【図 6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.

B 0 1 J 21/18

識別記号

Z A B A

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 曾根原 尚徳

神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目12番
1号 千代田化工建設株式会社内

(72) 発明者 木村 隆志

神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目12番
1号 千代田化工建設株式会社内